

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-068374

(43)Date of publication of application : 07.03.1990

(51)Int.Cl.

D06P 5/00  
// C09C 1/02  
C09C 1/36  
C09C 1/48

(21)Application number : 63-219791

(71)Applicant : HISHIDA IWAO

(22)Date of filing : 02.09.1988

(72)Inventor : HISHIDA IWAO

## (54) COLORANT FOR MAKING PATTERN ON MOLDED ARTICLE OF THERMOPLASTIC RESIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title colorant for making patterns, capable of readily forming a spotted pattern and/or flowing water pattern by blending a thermoplastic resin or elastomer to be crosslinked with an organic peroxide with dye or pigment and the organic peroxide.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin or elastomer (e. g., high-pressure, moderate-pressure or low-pressure polyethylene) to be crosslinked with an organic peroxide (preferable example, dicumyl peroxide or tributylbenzyl peroxide) as a crosslinking agent is blended with dye or pigment and the organic peroxide to give a blend for a spotted pattern. Further the blend is blended with an ordinary thermoplastic resin free from crosslinking reactivity to give a colorant to form a flowing pattern. Then 5wt.% of the colorant is added to a resin such as polyethylene or methacrylic resin (20,000-150,000 molecular weight), which is molded to give a colored molded article of thermoplastic resin.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-68374

⑬ Int. Cl. 5

D 06 P 5/00  
// C 09 C 1/02  
1/36  
1/48

識別記号

120 Z  
PAC  
PAT  
PBE

序内整理番号

7537-4H  
7038-4J  
7038-4J  
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熟可塑性樹脂成形品の模様現出用着色剤

⑯ 特願 昭63-219791

⑯ 出願 昭63(1988)9月2日

⑰ 発明者 菊田巖 大阪府豊中市服部南町4丁目4番16号

⑯ 出願人 菊田巖 大阪府豊中市服部南町4丁目4番16号

⑯ 代理人 弁理士 浅村皓 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

熟可塑性樹脂成形品の模様現出用着色剤

## 2. 特許請求の範囲

- 有機過酸化物と架橋反応する熟可塑性樹脂又はエラストマーに、染顔料及び有機過酸化物を配合してなる熟可塑性合成樹脂成形品の模様現出用着色剤。
- 請求項(1)の配合に、更に架橋反応性のない熟可塑性樹脂を添加してなる熟可塑性樹脂成形品の模様現出用着色剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、熟可塑性合成樹脂成形品の表面に模様、特に斑点状及び/又は流れ模様(大理石状)を現出させるための特定着色剤に関する。

## (従来の技術)

種々のプラスチック成形品において、性能向上を図るため形状の変化等により特徴を出すことと共に、色彩により特異性を与えることは既に行わ

れてきた。しかし、今迄のところ、熟可塑性樹脂成形品の着色は、製品の種類により差があるが、染顔料のみによる単色物が大部分で表面に凹凸を設けて変化させ艶消しを図っている程度といつてよい。

他方、斑点模様を出すことは一部で一般的に知られ、行なわれてきたが、その方法は、例えばアルミ箔及びその着色品を0.5×0.5mm程度にカットした物を使用するか雲母粉の着色品を添加するもの等で、いずれも無機物の着色材を用いる場合が主体である。

しかし、このアルミ箔のカット品は非常に高価であり、また雲母粉は表面強度不足による着色材の剥離ブリードや粒度が不安定となる欠点がある。

また、大理石状の流れ模様を出す方法としては、従来は成形機としてプランジャ式のものを使用し更に金型のゲートロを大きくすることが必要であり、一般に使われているインラインスクリュー式のものは使用不可能であった。

この場合、着色剤としては、①高融点のものを用い、②成形用樹脂より MI(メルトインデックス)の小さい流れの悪い樹脂(勿論架橋性のある樹脂ではない)でマスクーパーツを作り、③上記の様な特殊な機械を用いて着色や模様現出が行なわれていたのであるが、着色や模様の流れ状態をコントロールすることは難かしいという欠点があつた。

また、別法として、二本のスクリューを有する成形機を用いて金型も二面にし、一方のスクリューで一色を成形した後金型を他方のスクリュー側に移転し別の色を二重成形する方法がある。いずれにしても、着色剤には特異性がなく、ただ成形方法や成形機の特殊性によつてかかる模様現出が行なわれてきたといつてよい。

(発明が解決しようとする課題)

上記の如く、斑点模様現出用着色剤には種々の問題点があり、他方、一般に使用されているスクリュー式の成形機では大理石状の流れ模様を与えるようなすぐれた着色剤は見当らなかつたのであるが、本発明は、この欠点に着目して鋭意検討の

- 3 -

は有機過酸化物と架橋反応性のあることである。

この熱可塑性樹脂又はエラストマーについては、分子量が比較的大きく成形用樹脂と同等かそれに近いものは主として斑点状模様の現出用に適し、分子量の低くなる程流れ模様用として適しているが、ただこの場合例えば分子量が比較的小さいものは、軟化点も低いので取扱い易いが、成形温度で分解しないものすなわち樹脂の成形温度は250°C程であるからそれ以上のものを選ぶ必要がある。なお、流れ模様を得るために、勿論別に後記するような架橋性のない樹脂を添加する態様もある。

以上の着色剤用樹脂又はエラストマーは、单一重合体(ホモポリマー)共重体(コーポリマー)及びこれらの混合物のいずれの形でも用いられる。

その種類をあげると、例えば、高圧中低圧ポリエチレン、エチレン-プロピレンラバー(EPR)、エチレン酢ビ共重合物(EVA)、エチレンブタジエンエラストマー等である。

これらの樹脂には、架橋剤として有機過酸化物

結果完成されたものであつて、その目的とするところは、特に熱可塑性樹脂成形品に安価でかつ容易に斑点模様ないし流れ模様を一般成形機で、成形条件も特に変えることなく現出できる着色剤を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明の着色剤は、有機過酸化物と架橋反応する熱可塑性樹脂又はエラストマーに、染顔料と有機過酸化物とを配合したものであり、この配合により主として斑点模様用のものが得られるが、更にこの配合に架橋反応性のない通常の熱可塑性樹脂を適量添加することが出来、この添加量を調節することにより種々の流れ模様用のものを得ることもできる。

そして、この着色剤は、成形用の熱可塑性樹脂に対して5重量%以内の割合で添加し成形することにより成形品の表面に模様を現出させることができるものである。まず着色剤及びその製造に関しては、使用される熱可塑性樹脂又はエラストマーには、種々のものがあげられるが、その要点

- 4 -

が用いられる。この有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキサイド類、アルキルパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、アルキルアリールパーオキサイド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエステル類、パーオキシカーボネート類等があるがとくにジクミルパーオキサイドやトリプチルベンジルパーオキサイド等が好ましく使用される。

そしてこの架橋剤の使用量により樹脂の架橋度を調節することができる。一つの例として斑点状となる着色剤の樹脂と有機過酸化物の比率を示すと次表(第1表)のとおりである。

第1表

着色剤用樹脂名	過酸化物の量			参考(樹脂商名)
	最大量	最小量	適量%	
高圧ポリエチレン	2	0.02	0.5~0.1	日本ユニカ F-161
中低圧ポリエチレン	2	0.02	0.5~0.1	日本ユニカ M-680
エチレン・プロピレンラバー	2.5	0.02	1~0.1	日本合成ゴム EP-579
エチレン酢酸ビニル共合体	3	0.02	1~0.3	三井ボリケミカル EVA
スチレンブタジエンエラストマー	1.5	0.01	1~0.5	旭化成タフブレン A
スチレンブタジエンエラストマー	1.5	0.01	1~0.5	旭化成ソルブレン T-414
(注)使用過酸化物 ジクミルバーオキサイド				

- 7 -

- 8 -

第2表

架橋反応する樹脂 (有機過酸化物)	架橋反応しない樹脂		
	使用した樹脂	最大量	適量%
ポリエチレン (F-161)	2.5	0.1%	ホモポリブロピレン
ポリエチレン (M-680)	2	0.1	ホモポリブロピレン
エチレン プロピレンラバー (EP-579)	2.5	0.1	ホモポリブロピレン
エチレン 酢酸ビニル共合体 (EVA)	3	0.3	ホモポリブロピレン
スチレンブタジエン エラストマー (タフブレン A)	1.5	0.5	スチロール樹脂 アクリル樹脂 ABS樹脂
スチレンブタジエン エラストマー (ソルブレン T)	1.5	0.5	スチロール樹脂 アクリル樹脂 ABS樹脂

- 9 -

- 10 -

なお、過酸化物の添加量は、最大量以上は無駄であると共に、ロール及び押出機内で液状(ノリ状)となり加工が難しく、最小量以下では全てが相溶し斑点模様を作らない。

次に、染顔料についてであるが、プラスチック用として市販されているものが広く使用でき、その使用量は、得ようとする模様等の濃淡により適宜増減できる。

なお、着色剤の製造には、例えば常温で固対の樹脂に、有機過酸化物及び染顔料を添加して加熱ロール、エクストローダー等を用い混練した後、10~20メッシュに粉碎又はペレット状にする方法が用いられるが、その際必要に応じて分散剤や無機充填剤を加えることができる。

以上、主として斑点模様現出用着色剤の配合について述べたが、本発明においてはその配合に更に架橋反応性のない通常の熱可塑性樹脂を適当量添加することにより流れ模様現出用とすることが出来る。その配合組成例を示すと次表(第2表)のとおりである。

次に、この着色剤を用いて成形品の表面に模様を現出させる方法において、用いる成形用熱可塑性樹脂の範囲は軟質及び硬質ポリエチレン、ポリプロピレン、メタアクリル樹脂、ABS樹脂、ナイロン系樹脂、塩化ビニール樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリカーボネート樹脂等で高分子量(平均分子量20,000~150,000)の一般に成形用として使用される樹脂群である。表示すると第3表のとおりである。

第3表

	MI	分子量	軟化点	成形温度
軟質ポリエチレン	0.3~8	3万以上	70°	150°
硬質ポリエチレン	0.1~6	上より大きい	130°	210°
ポリプロピレン	1.5~15	—	160°	240°
ポリスチレン	16	10万	90°	240°
メタアクリル樹脂	3~6.5	—	110°	250°
ABS樹脂	0.4~3	—	110°	250°
ナイロン 6	—	—	220°	240°
ナイロン 66	—	—	260°	280°
ポリエチレンテレフタレート	—	2.7万	250°	280°
ポリブチレンテレフタレート	—	—	180°	240°

そして、模様現出には前記着色剤をこの成形用樹脂に対し5重量%以内の割合で添加して成形するのであるが、ここで5重量%以内にする理由は、前記着色剤は、架橋によって成形用樹脂に対して相溶性が殆どないものとなつておき、これ以上の量を用いると分離、剥離及び物性劣化を起こすからであるが、5重量%以内の量で使用すると、この剥離現象も起こさず、物性劣化もないものであ

- 11 -

脂に添加するだけで成形できるが、別法として着色剤と成形用樹脂とから着色ペレットを作つた後成形することもできる。

#### (実施例)

以上実施例により更に本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

高圧ポリエチレン(日本ユニカF-161)に対しジクミルバーオキサイドが0.02~2重量%に対する比率を順次変えて添加し、カーボンブラック、酸化チタン、シャニンブルー等の顔料を10%混合し、加熱ロール180°~220°Cで練つた。冷却後3~5mm角程度に粉碎して着色剤を作つた。この着色剤0.5部白色ドライカラー1部を下記成形用樹脂100部に加えて射出成形し模様現出を行なつた。

る。

この着色剤の成形用樹脂との相溶性の程度により斑点模様になつたり流れ模様になるので、両者の組み合わせを適宜選択することにより模様の調節が容易にできるわけである。

例えば、斑点模様の現出には、成形用樹脂と全く相溶性がなく成形温度で分解溶融しないもので、粒度は10メッシュ~20メッシュで球状よりも鱗片状のものが好ましいが、流れ模様を出すためには、成形用樹脂と多少相溶性があるが大部分(80%~90%)相溶しないものが必要となる。

本発明では、この相溶性の問題は、前記通り着色剤の製造時の架橋剤及び架橋度(部分架橋か完全架橋か等)を適宜調節することによつて変えることが出来るようになつているのである。

本発明の模様現出において用いられる好ましい成形方法は、射出成形、ブロー(中空)成形及び押出し成形でいずれも公知の機種を用いて常法で行なうことである。

なお、斑点模様だけの場合は着色剤を成形用樹

- 12 -

高圧ポリエチレン	F-S112		MI12		MI7		MI5		MI5.5		MI5.5		MI0.3		MI1.8		MI1.0	
	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	三井石油製	

- 13 -

-530-

- 14 -

その結果は、ジクミルバーオキサイド0.2~2%の場合にきれいな小さい斑点模様を現出し、同バーオキサイド0.02~0.2%では斑点と相溶した物との混合状態となつて模様流れが生じた。

## 実施例2

中低圧ポリエチレン(日本ユニカM-680)について実施例1と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、結果はほぼ実施例1同様の傾向を示した。

## 実施例3

エチレン-ブロビレンラバー(日本合成ゴムEP-579)に対し、ジクミルバーオキサイドが0.02~2.5重量%になるよう比率を順次変えて添加する以外は実施例1と同様な条件で着色剤を作り射出成形し模様現出を行なつたところ、結果は、ジクミルバーオキサイド0.6~3%の場合にきれいな斑点模様を現出し、それ以外のときは斑点と一部相溶物との混合状態となり模様流れが生じた。

## 実施例4

- 15 -

スチロール樹脂	新日鉄	G-16	MI1.4	軟化点 101°
	新日鉄	G-32	MI31	軟化点 85°
	新日鉄	H-45	MI5	軟化点 94°
ABS樹脂	東レ	500	MI4	
		300	MI1.5	
アクリル樹脂	旭化成	LP-1	MI1	
		50-N	MI1.2	

その結果は、ジクミルバーオキサイド0.7~1.5%の場合に小さな斑点模様を現出し、同バーオキサイド0.01~0.7%では斑点と相溶した物との混合状態となつた。

## 実施例6

エチレンブタジエンエラストマーB(旭化成ソルブレンT-414)に対し、実施例5と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、結果もほぼ実施例5と同様の傾向を示した。

## 実施例7

実施例3の配合処方各100部と顔料10部炭酸カルシウムを100部、200部、400部とそれぞれ添加着色剤を作り、射出成形の結果は、実施例3とほぼ

- 17 -

エチレン-酢ビ共重合体(三井ポリケミカルEVA)に対し、ジクミルバーオキサイドが0.02~3重量%になるよう比率を順次変えて添加する以外は実施例1と同様な条件で着色剤を作り射出成形し模様現出を行なつたところ、結果は、ジクミルバーオキサイド0.6~3%の場合にきれいな斑点模様を現出し、それ以外のときは斑点と一部相溶物との混合状態となり模様流れが生じた。

## 実施例5

スチレンブタジエンエラストマーA(旭化成タフブレンA)に対し、ジクミルバーオキサイドが0.01~1.5重量%になるよう比率を順次変えて添加する以外は実施例1と同様な条件で着色剤を作つた。この着色剤0.5部白色ドライカラー1部を下記成形用樹脂100部に加えて射出成形し、模様現出を行なつた。

- 16 -

同様であつた。

## 実施例8

実施例4の配合処方をもとに実施例7の条件で着色剤を作り、射出成形の結果は、実施例4とほぼ同様であつた。

## 実施例9

高圧ポリエチレン(日本ユニカF-161)に対し、ジクミルバーオキサイド1重量%、ポリブロビレン35重量%及び顔料10重量%の比率で添加混合し、加熱ロール180°~220°Cで練つた後冷却し3~5mm角程度に粉碎し着色剤を作つた。実施例1と使用したものと同じ樹脂100部に着色剤1部、顔料1部の割合で混合し射出成形し模様現出を行なつた。その結果は、きれいな流れ模様が得られた。

## 実施例10

中低圧ポリエチレン(日本ユニカM-680)に対し、実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9とほぼ同様の流れ模様を得た。

## 実施例11

- 18 -

エチレンプロピレンラバー(日本合成ゴムEP-579)に対し、ジクミルパーオキサイドを1.3重量%の比率で使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

実施例 12

エチレン酢ビ共重合体(三井ポリケミカルEVA)に対し、ジクミルパーオキサイドを1.7重量%の比率で使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

実施例 13

ステレンブタジエンエラストマーA(旭化成タフブレンA)に対しスチロール樹脂25重量%をポリプロピレン35重量%に代えて使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

実施例 14

ステレンブタジエンエラストマーB(旭化成ソルブレンT)に対し、アクリル樹脂25重量%をポリプロピレン35重量%に代えて使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

代理人 浅 村 結